Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd
auf
Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin.

Inaugural-Dissertation,
der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Freiburg in der Schweiz
zur
Erlangung der Doctorwürde
vorgelegt
von

Emil Maass
aus Berlin.

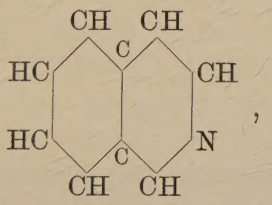
Berlin 1897.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)
Linienstrasse 158.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Dem Andenken meines Vaters.

Theoretischer Teil.

Das Isochinolin,



hat seit seiner Auffindung im Steinkohlenteer durch Hoogewerff und van Dorp[1]) im Jahre 1885 die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders dadurch auf sich gelenkt, dass man es bald als Muttersubstanz einer Reihe wichtiger in die Klasse der Opiumbasen gehöriger Alkaloide erkannte, wie unter anderen des Papaverins und des Narkotins, ferner auch des Hydrastins.

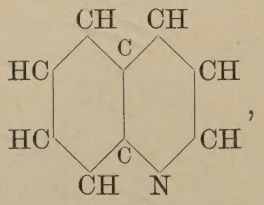
Hoogewerff und van Dorp fanden das Isochinolin in den höher siedenden Fraktionen des Steinkohlenteerchinolins und isolierten es daraus mit Hülfe des gut krystallisierten schwefelsauren Salzes.

[1]) Rec. de Pays-Bas **4**, 128.

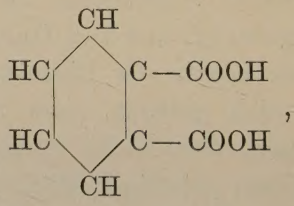
Die Base unterscheidet sich vom Chinolin hauptsächlich durch ihren höheren Siedepunkt und durch den Schmelzpunkt, der bei 23° C. liegt.

Auch die Konstitution beider Basen wurde von denselben Forschern mit Hülfe der Abbauoxydationsmethode erkannt.

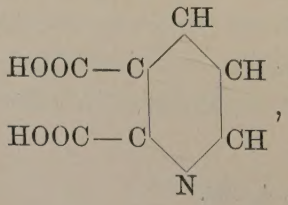
Das Chinolin,



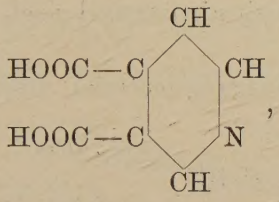
nämlich spaltet sich bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Ortho-Phtalsäure,



und in die $\alpha\beta$-Pyridindicarbonsäure, die sogenannte Chinolinsäure,



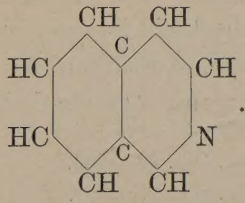
während die Oxydation des Isochinolins ausser der Ortho-Phtalsäure die $\beta\gamma$-Pyridindicarbonsäure, die Cinchomeronsäure,



ergab.

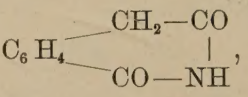
Hieraus folgt, dass im Isochinolin ein Benzolkern und ein Pyridinkern mit einander kondensiert sein müssen. Vergleicht man nämlich die Isochinolin-Formel, welche nur neun Kohlenstoffatome hat, mit derjenigen des Benzols und Pyridins, welche zusammen elf Kohlenstoffatome enthalten, so sieht man sofort, dass im Isochinolin zwei Kohlenstoffatome dem Benzolkern und dem Pyridinkern gemeinsam gehören müssen.

Da nun die Spaltung des Ringes an der Stelle eingetreten sein muss, wo die Karboxylgruppen der gebildeten Säuren stehen, und jene sich in Ortho-Stellung zu einander befinden, so ergiebt sich daraus die Konstitutionsformel des Isochinolins:

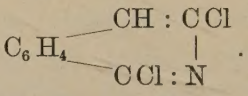


Auf Grund der Feststellung dieser Formel gelang es sehr bald Gabriel[1]), das Isochinolin synthetisch darzustellen und somit die Richtigkeit der obigen Konstitutionsformel noch weiter zu beweisen.

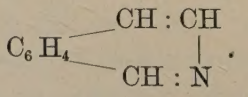
Das als Ausgangsmaterial dienende Homo-o-phtalimid,



geht beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Dichlorisochinolin über:



Dies Produkt zeigt keine basischen Eigenschaften mehr. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor kann man dann beide Chloratome durch Wasserstoff ersetzen und so zum Isochinolin gelangen:

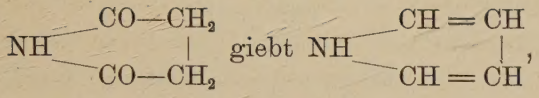


Zwei Jahre später stellte Le Blanc[2]) das Isochinolin direkt aus dem Homo-o-phtalimid dar. Dieses Homo-o-phtalimid ist dem Succinimid analog zusammengesetzt, und da man aus dem Succinimid durch Destillation mit Zinkstaub Pyrrol erhält:

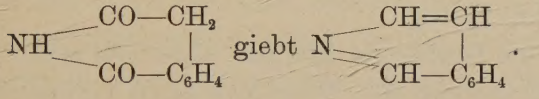
---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 1653.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 2299.

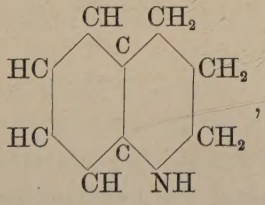


so übertrug Le Blanc diese Reaktion auf das Homo-o-phtalimid und gelangte zum Isochinolin:



Nachdem so die Konstitution des Isochinolins klar erkannt war, war es nun von Interesse, die Base in ihrem chemischen Verhalten mit dem Chinolin bei der Einwirkung gleicher Reagentien zu vergleichen.

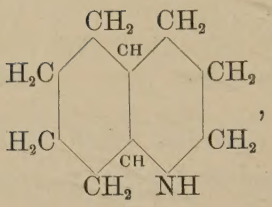
Besonders waren es die Hydrierungen, welche beim Chinolin schon äusserst eingehend untersucht waren, und die vom Chinolin zum Tetrahydrochinolin:



und weiterhin zum Dekahydrochinolin[1]),

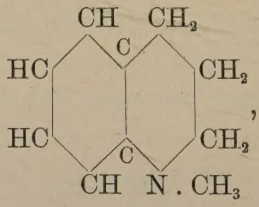
---

[1]) Bamberger, Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 1454.



geführt hatten.

Vom Isochinolin hat man bisher nur sein Tetrahydrür dargestellt. Diese hydrierten Verbindungen des Chinolins sowie des Isochinolins sind aber auch von hervorragendem physiologischen Interesse. Das Tetrahydrochinolin zeigt nämlich fieberstillende Wirkungen, was besonders in seinem Derivat, dem Kairolin[2]),



zum Ausdruck kommt, während sich das Tetrahydroisochinolin als Stammsubstanz der blutstillenden Berberisalkaloide erweisen lässt.

Die Hydrierung des Isochinolins ergab nun besonders interessante Resultate dadurch, dass dabei die Unterschiede zwischen dem Chinolin und seinem Isomeren in ganz überraschender Weise stiegen.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **16**, 739.

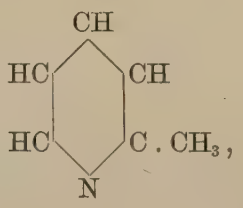
Bamberger[1]) hat nämlich in einer eingehenden Arbeit dargelegt, dass die Naphtalinderivate, die Chinoline und die Isochinoline bei der vierfachen Hydrierung eines der beiden Ringe ihre charakteristischen Reaktionen als solche verlieren, und dass dann der nicht hydrierte Teil des Benzolringes den Charakter eines Benzolderivats mit aliphatischer Seitenkette zeigt. Die Funktionsänderung, welche das Tetrahydrochinolin erfährt, besteht also darin, dass es die Eigenschaften eines am Stickstoff alkylierten Anilins annimmt, während das Tetrahydroisochinolin in eine echte Benzylbase verwandelt wird. Als solche ist es dem Piperidin sehr nahe verwandt, wenn auch der basische Charakter infolge des mit dem alicyklischen System verbundenen Benzolringes nicht ganz so stark ausgeprägt sein mag wie beim Piperidin. Dadurch wird natürlich ein grosser Unterschied zwischen dem Tetrahydrochinolin und dem Tetrahydroisochinolin bedingt. So ist z. B. das erstere infolge seiner Ähnlichkeit mit dem Dimethylanilin auch befähigt, mit Benzaldehyd einen Farbstoff zu liefern. Das Tetrahydroisochinolin zeigt dagegen diese charakteristische Farbstoffreaktion nicht; es vermag jedoch Diazoamidoverbindungen zu bilden. Auch verbindet sich das Tetrahydroisochinolin sofort mit Schwefelkohlenstoff zum Dithiokarbamat und ist hiernach das getreue Ebenbild des Piperidins

[1]) Ann. **257**, 27, 31.

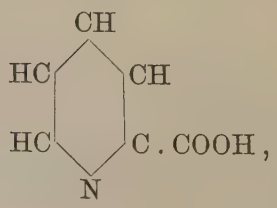
im Gegensatz zu dem alkylanilinartig reagierenden Tetrahydrochinolin.

Dieser Unterschied in dem Verhalten des Tetrahydrochinolins und des Tetrahydroisochinolins tritt ferner auch bei der Oxydation der beiden Basen hervor. Das Pyridin, das Chinolin und das Tetrahydrochinolin zeigen hierbei ein übereinstimmendes Verhalten entgegen dem Piperidin und dem Tetrahydroisochinolin.

Der Pyridinkern ist nämlich viel widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel, als der Piperidinkern, der an der Stickstoff-Bindung leicht eine Aufspaltung erleidet. Oxydiert man z. B. das Picolin:

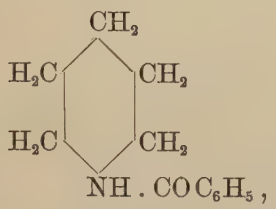


so wird nur die Seitenkette zur Picolinsäure:

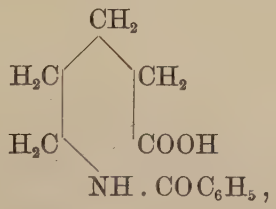


oxydiert.

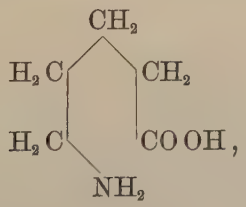
Anders ist es bei den hydrierten Ringen. So erhielt Schotten[1]) bei der Oxydation des Benzoyl-Piperidins:



mit Kaliumpermanganat die Benzoyl-δ-Aminovaleriansäure:



welche durch Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung der Benzoylgruppe die Aminovaleriansäure:

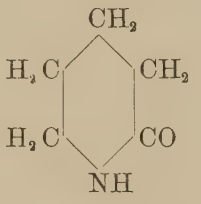


bildet.

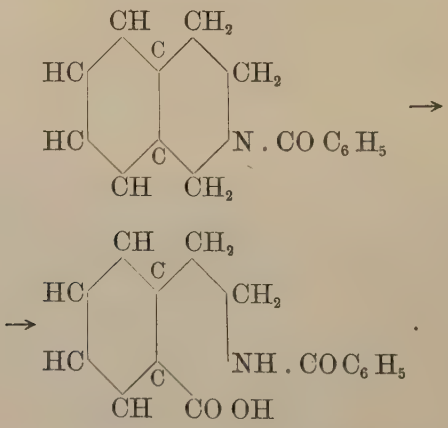
---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 2544.

Beim Erhitzen dieser Säure tritt weiterhin unter Wasserabspaltung Ringschluss ein, und es bildet sich das Piperidon:



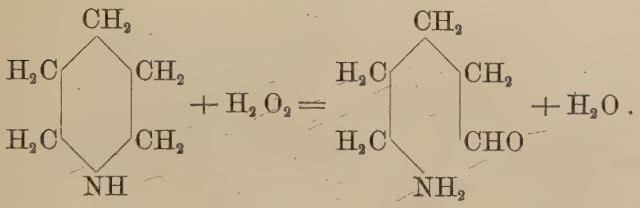
Ganz analog verhält sich das Benzoyltetrahydroisochinolin[1]) bei der Oxydation mit einer alkalischen Permanganatlösung. Es verwandelt sich nämlich in die Ortho-Benzoylaminoäthylbenzoësäure:



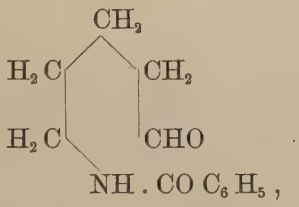
Die Aufspaltung des Piperidinringes geht sogar in überraschend leichter Weise schon durch ver-

[1]) Bamberger, Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 1207.

dünntes Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte vor sich. So erhielt Wolffenstein[1]) aus dem Piperidin den Amino-Valeraldehyd nach folgender Reaktion:



Dieser Aminovaleraldehyd lässt sich nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoylieren. Durch weitere Oxydation dieses Benzoylaminovaleraldehyds:



mit Kaliumpermanganat ist auffallenderweise die Benzoylaminovaleriansäure nicht zu erhalten; die Benzoylgruppe spaltet sich dabei stets ab, und die Reaktion geht in anderer Weise vor sich[2]).

Dieses Verhalten des Aminovaleraldehyds gelangt in den vorliegenden Konstitutionsformeln nicht genügend zum Ausdruck, und es werden

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1459, 2273.

[2]) Wolffenstein, Privatmitteilung.

speciell auf diese Reaktion gerichtete Versuche fortgesetzt.

In dem experimentellen Teil habe ich die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin untersucht und bei dem Tetrahydroisochinolin auch in der That die vermutete leichte Aufspaltung des Ringes unter Bildung eines Aminoaldehyds gefunden.

Experimenteller Teil.

Die bisherigen Oxydationswirkungen von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen hatten ergeben, dass die Aufspaltung des Piperidin-Ringes in den Fällen stattfindet, wo die Imid-Gruppe zwischen zwei Methylen-Gruppen steht, wie beim Piperidin, oder zwischen einer Methylen-Gruppe und einer substituierten Methylen-Gruppe, wie beim Coniin, Pipecolin[1]), Copellidin[2]).

Der Gedanke lag nun nahe, diese Versuche auch auf den mit Phenylen verbundenen Piperidin-Ring zu übertragen, wie er in den Tetrahydro-Verbindungen der Chinolin-Basen vorhanden ist.

Hier lassen sich nun zwei Fälle unterscheiden. In dem einen Falle, welcher in dem Tetrahydrochinolin vorliegt, hat die Imid-Gruppe nur auf einer Seite eine Methylen-Gruppe, in dem zweiten Fall, beim Tetrahydroisochinolin, liegt die Imid-Gruppe zwischen zwei Methylen-Gruppen. Nur diese letztere Stellung der Imid-Gruppe entspricht völlig den Verhältnissen beim Piperidin.

---

[1]) Wolffenstein, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1459, 1465.

[2]) Wolffenstein u. Levy, Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 1959.

Die im folgenden beschriebenen Versuche haben nun gezeigt, dass die Aufspaltung nur in dem mit dem Piperidin analogen Fall, also beim Tetrahydroisochinolin vor sich geht.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydrochinolin.

Das zur Reaktion verwendete Tetrahydrochinolin war käuflich bezogen, und ich überzeugte mich von der Reinheit des Präparates durch seinen Siedepunkt und die Schmelzpunkte einiger seiner Salze.

Zu dem Oxydationsversuch wurden 13 g Tetrahydrochinolin im molekularen Verhältnis mit 137 g einer 3procentigen wässrigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Behufs Lösung der Base wurden 150 g Aceton hinzugefügt, was sich schon bei der Oxydation des in Wasser unlöslichen Coniins[1]) bewährt hatte.

Dieses Gemisch wurde 28 Tage der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds ausgesetzt. Nach dieser Zeit war kein Wasserstoffsuperoxyd mehr nachweisbar. Die Lösung wurde nun zur weiteren Untersuchung mit Salzsäure versetzt und das Aceton auf dem Wasserbade verjagt.

Aus dieser salzsauren, dunkel gefärbten Lösung wurde durch Natronlauge die Base wieder freigemacht und mittels Dampfstrom übergetrieben, das

[1]) Wolffenstein, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1459.

Destillat mit Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. So erhielt man 13½ g salzsaures Tetrahydrochinolin zurück, ein Zeichen, dass die Hauptmenge unverändert geblieben war.

Ein zweiter Versuch, in denselben Mengenverhältnissen angesetzt, zeigte einen ähnlichen Reaktionsverlauf. Bei der theoretischen Bedeutung dieses Versuches für das vorliegende Thema wurde noch ein dritter unternommen.

Diesmal wurden

26 g Tetrahydrochinolin,
250 g Wasserstoffsuperoxyd (3%ig),
350 g Aceton,
250 g Wasser

angesetzt und in einem dunklen, kühlen Raum stehen gelassen. Es trat sofort eine starke Sauerstoffentwicklung ein, die durch Zufügen von etwas Platinschwamm noch gefördert wurde. Nach wiederholtem weiteren Zusatz von frischem Platinschwamm war nach etwa 20tägigem Stehen das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht.

Aus dem dunkel-braunrot gefärbten Gemisch hatte sich am Boden ein dunkelbraunes Öl abgesetzt, welches sich bei weiterer Untersuchung durch seinen Siedepunkt und das Verhalten seiner Salze als unveränderte Base erwies.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich auf die Hauptmenge des Reaktionsgemisches.

Ein Drittel hiervon wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wobei ein braunrotes Öl überging,

das getrocknet und destilliert wurde. Die so erhaltene Base wurde mit der nötigen Menge Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt. Die Ausbeute betrug $9^1/_2$ g salzsaures Salz, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, reines, unverändertes salzsaures Tetrahydrochinolin ergab.

Die vorstehenden Untersuchungen haben also gezeigt, dass Wasserstoffsuperoxyd keine Einwirkung auf Tetrahydrochinolin ausgeübt hat.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Tetrahydroisochinolin.

Anders ist es mit dem Tetrahydroisochinolin, wo die Reaktion in der That wie bei den Piperidin-Basen unter Aufspaltung des hydrierten Pyridin-Ringes verläuft.

Der so entstandene Amino-Aldehyd ist jedoch ungemein schwierig darzustellen. Besonders machte sich seine grosse Neigung zur Polymerisation und Verharzung im Laufe der Arbeit äusserst störend bemerkbar.

Das zu den Versuchen nötige Tetrahydroisochinolin wurde aus dem käuflichen Isochinolin, dessen Schmelzpunkt bei 22° C. liegt, nach einer Vorschrift von Bamberger[1]) dargestellt, die sich hier ausserordentlich bewährt hat und ein recht reines Produkt liefert.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 1205.

40 g Isochinolin, in etwa 100 g absolutem Alkohol gelöst, wurden unter allmählichem weiteren Zusetzen von 800 g absolutem Alkohol und 80 g Natrium auf dem Wasserbade reduciert. Das entstandene Natriumalkoholat wurde durch Wasserzusatz zerstört und die hydrierte Base durch Wasserdampf übergetrieben. Das gebildete Tetrahydroisochinolin wurde mit der nötigen Menge Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft und dann mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt.

Die Base wurde nun in trocknem Äther wieder gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff (13 g) als Dithiokarbamat gefällt. Der entstandene Niederschlag wird nach etwa halbstündigem Stehen abgesaugt. Da er aber noch stets eine gewisse Menge Chinolin und Tetrahydrochinolin, eventuell unverändertes Isochinolin enthält, so lässt man zweckmässig eine Trennung mit Diazobenzolsulfosäure nachfolgen.

Zu diesem Zweck wird der Schwefelkohlenstoff-Niederschlag durch Kochen mit starker Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 in seine Generatoren zerlegt und die wiedergewonnene Base einen Tag in schwachsaurer Lösung mit fein aufgeschlemmter Diazobenzolsulfosäure in Berührung gelassen. Übersättigt man alsdann mit Natronlauge, so führt ein durch die Flüssigkeit geleiteter Dampfstrom reines Tetrahydroisochinolin mit sich, während etwa vorhandenes Chinolintetrahydrür als Farbsalz zurückbleibt.

Das Destillat wird nun mit Salzsäure versetzt und eingedampft, sodann in wenig Wasser wieder gelöst, mit Natronlauge übersättigt, die abgehobene Base getrocknet und über freier Flamme überdestilliert. Die Ausbeute betrug 25 g reines Tetrahydroisochinolin vom Siedepunkt 232—233° C. Der Vorlauf bis 230° C. betrug 1 g. Aus der Mutterlauge des Schwefelkohlenstoffniederschlages wurden noch $2^1/_2$ g Tetrahydrochinolin und Chinolin gewonnen.

Auf diese Weise wurde das ganze zur Arbeit nötige Tetrahydroisochinolin — 200 g — dargestellt.

Oxydation des Tetrahydroisochinolins.

25 g Tetrahydroisochinolin,
250 g Wasserstoffsuperoxyd (3%ig),
250 g Wasser,
270 g Aceton.

Das Aceton wurde wiederum zum Gemisch hinzugefügt, um die Base vollständig zu lösen, während der Wasserzusatz das Wasserstoffsuperoxyd verdünnen sollte.

Die Reaktion begann sofort unter Wärmeentwicklung, weshalb zweckmässig das Gefäss durch Wasser kühl gehalten wird. Allmählich trat eine dunkle, trübe, fluorescierende Färbung ein. Als nach zwei Tagen Platinschwamm zugesetzt wurde, zeigte sich nur noch eine minimale Sauerstoff-Entwicklung. Es war also alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht, und es konnte nun das Reaktionsgemisch weiter untersucht werden.

Eine Probe der Lösung reducierte schon bei leichter Erwärmung Fehlingsche Lösung. An den Wandungen des Gefässes hatte sich ein harzartiger Niederschlag (2 g) abgesetzt, von dem die Flüssigkeit abgegossen wurde.

Dieser Niederschlag erwies sich bei seiner späteren Untersuchung als das Polymerisationsprodukt des gebildeten Amino-Aldehyds. Die ausserordentlich leichte Verharzung des Amino-Aldehyds machte sich übrigens im weiteren Verlaufe der Arbeit wiederholt und für den Fortgang der Arbeit in überaus erschwerender Weise bemerkbar.

Zur Isolierung des gebildeten Amino-Aldehyds wurde zuerst aus der obigen Lösung das Aceton abdestilliert. Um nun den entstandenen Aldehyd, der durch das eingetretene Sauerstoffatom nur noch schwach basische Eigenschaften zeigte, möglichst von dem unverändert gebliebenen Tetrahydroisochinolin zu trennen, fügte man Weinsäure bis zur neutralen oder noch ganz schwach basischen Reaktion hinzu. Hierbei verbindet sich das Tetrahydroisochinolin als stärkere Base mit der Weinsäure zu weinsaurem Tetrahydroisochinolin, während der Aldehyd als schwächere Base frei in der Lösung bleibt und durch Ausschütteln mit Äther direkt gewonnen werden kann. Man schüttelt nun so oft mit Äther aus, bis aller Aldehyd der wässrigen Lösung entzogen ist.

Der Äther wurde dann abdestilliert, der Rück-

stand mit kohlensaurem Kali getrocknet und im Vakuum destilliert.

Die Hauptmenge des Aldehyds geht bei der Vakuum-Destillation unter einem Druck von 18 mm und einer Temperatur von 135—175° C. als ein bernsteingelbes, ausserordentlich zähflüssiges Öl über. Der Aldehyd polymerisiert sich aber fortwährend beim Erhitzen, und es lässt sich ein konstanter Siedepunkt nicht ermitteln.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Fraktionen zeigte sich, dass in den niedriger siedenden noch beträchtliche Mengen von Tetrahydroisochinolin enthalten waren, während die höchst siedende völlig frei davon war.

Das Tetrahydroisochinolin wurde dadurch nachgewiesen, dass beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff in ätherischer Lösung in den niedrigeren Fraktionen eine erhebliche Abscheidung von Tetrahydro-Isochinolin-Dithiokarbamat entstand, während die höher siedenden bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ganz klar blieben.

Doch muss man mit der Schwefelkohlenstoffbehandlung vorsichtig sein, da hierdurch leicht, wie weiterhin ausgeführt wird, besonders in der Wärme eine Einwirkung auf den Aldehyd ausgeübt wird.

Die Ausbeute an Amino-Aldehyd betrug bei dieser ersten Oxydation nur 8 g, war also eine geringe.

Da sich gezeigt hat, dass der Aldehyd gegen

Licht und Wärme sehr empfindlich ist, lässt man die Oxydation am besten in einem dunklen, kühlen Raum vor sich gehen. Allzu niedrige Temperaturen verlangsamen die Oxydation bedeutend; so war die Oxydation im Winter erst nach 14 Tagen beendigt, während im Sommer nur 2—3 Tage hierzu erforderlich waren.

Nach allen diesen Erfahrungen wurde für die Reindarstellung des Aldehyds endgiltig folgendes Verfahren eingeschlagen:

Nach Beendigung der Oxydation wurde zunächst das Aceton aus dem Wasserbade abdestilliert, sodann die wässerige Lösung einige Zeit unter guter Kühlung gehalten, um die Abscheidung des verharzten Aldehyds zu beschleunigen, der sich dann auch zum grössten Teile an den Wandungen des Gefässes festgesetzt hatte. Von dem Harze abfiltriert, wurde das nur noch schwach basische Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und über kohlensaurem Kali getrocknet.

Da sich aus früheren Versuchen ergeben hatte, dass höchstens 30 % Tetrahydroisochinolin noch unverändert dem Aldehyd beigemengt waren, wurde soviel Schwefelkohlenstoff zugesetzt, als theoretisch erforderlich ist, um diese Menge Tetrahydroisochinolin zu entfernen. Nach Absaugen des ausgefallenen Dithiokarbamats gab dann das ätherische Filtrat mit Schwefelkohlenstoff keine Fällung mehr.

Um eine weitere Einwirkung des etwa überschüssigen Schwefelkohlenstoffes auf den Aldehyd

unmöglich zu machen, wurde die ätherische Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, wodurch der Aminoaldehyd sofort als salzsaures Salz in die wässerige Salzsäure ging. Die ätherische Lösung, die den überschüssigen Schwefelkohlenstoff enthält, wurde im Scheidetrichter entfernt. Aus der salzsauren Lösung wurde nunmehr die Base durch Natronlauge wieder freigemacht, mit Äther extrahiert, getrocknet und destilliert. Auf diesem Wege wurde der entstandene Aldehyd völlig rein erhalten. Nach langem Stehen wird der Aldehyd fest und bildet schöne, weisse Krystalle. Schmelzpunkt 75—77°.

Analyse:

1) 0,1965 g Substanz ergaben 0,5189 g Kohlendioxyd und 0,1381 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO$
Procente	C 72,00	72,50
	H 7,80	7,40.

2) 0,1828 g Substanz ergaben 0,4917 g Kohlendioxyd und 0,1321 g Wasser.

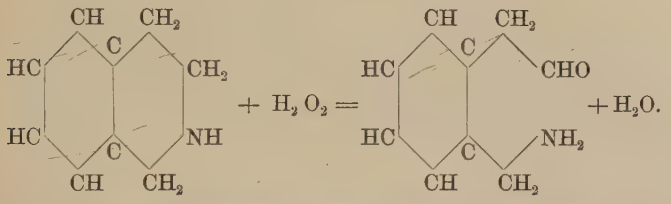
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO$
Procente	C 72,29	72,50
	H 8,00	7,40.

Anmerkung: Die zum Teil ungenauen Analysenzahlen sind darauf zurückzuführen, dass die Körper nicht immer analysenrein zu erhalten waren.

3) 0,1204 g Substanz ergaben 10,5 ccm Stickstoff bei 19° C. unter 760,3 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO$
Procente	N 9,45	9,40.

Die Bildung des o-Aminomethyl-Phenylacetaldehyds geht nach folgender Reaktionsgleichung vor sich:



Die Aldehydnatur äussert sich in seinem starken Reduktionsvermögen. So reduciert er schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, beim leichten Erwärmen Fehlingsche Lösung und Kupferacetat. Die Aminogruppe wurde durch die Isonitrilreaktion nachgewiesen. Wegen seiner grossen Neigung zum Verharzen waren Salze nur sehr schwierig zu erhalten.

Quecksilberchlorid und Platinchlorid erzeugen ölige Niederschläge; nur mit Pikrinsäure giebt der Aminoaldehyd einen krystallisierten Niederschlag; Salzsäure wirkt sofort verschmierend ein.

Nachdem so die wichtigsten Eigenschaften des Aldehyds festgestellt waren, wurde nunmehr der wässerige, dunkel gefärbte Rückstand von der Ätherextraktion (s. S. 23) des Aldehyds genauer untersucht.

Dieser wurde mit starker Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und letzterer abdestilliert. Es verblieb in geringer Menge ein braunrotes, sauer reagierendes Öl. In diesem liess sich mittels der Kakodylreaktion Essigsäure nachweisen. Bei schwachem Erwärmen des Öls machte sich ein eigentümlicher Geruch nach fauligem Harn bemerkbar. Mit Natronlauge bildete das saure Öl ein leicht lösliches Natronsalz, durch Salzsäure fiel es wieder unverändert als brauner, öliger Niederschlag aus, der auf keine Weise zu krystallisieren war. Auch musste wegen der geringen Menge von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden.

Pikrat des Amino-Aldehyds.

1 g Aldehyd wurde mit der berechneten Menge Pikrinsäure (2 g) versetzt. Das Pikrat fiel anfangs als ein öliger Niederschlag aus, der aber nach einiger Zeit zu krystallisieren begann.

Zur Analyse wurde das Pikrat aus Alkohol umkrystallisiert; doch muss man hierbei möglichst rasch verfahren, da sonst leicht eine Verharzung eintritt. Das Pikrat reduciert Fehlingsche Lösung, sein Schmelzpunkt liegt bei 145—147° C.

Analyse:

0,1837 g Substanz ergaben 0,3188 g Kohlendioxyd und 0,0058 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
Procente	C 47,9	47,62
	H 3,51	3,7.

Reduktion des Amino-Aldehyds.

Eine wie nahe Beziehung der Aldehyd zum Tetrahydroisochinolin hat, zeigt sich durch seine leichte Überführbarkeit in diese Base.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden 0,5 g Aldehyd in 25 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure reduciert. Durch Übersättigen mit Natronlauge wurde die Base wieder in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben.

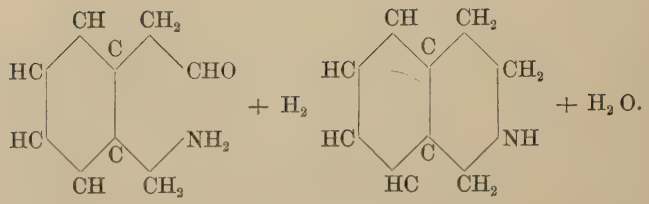
Die so erhaltene Base hatte keine reducierende Eigenschaften mehr. Das basische Destillat wurde nun mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Salzes liegt bei 195° C. (wie von Hoogewerff und van Dorp angegeben).

Analyse:

0,1428 g Substanz ergaben 0,1213 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}N \cdot HCl$
Procente	Cl 21,00	20,9.

Die Reaktion ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



Einwirkung von Natriumbisulfit auf den Amino-Aldehyd.

Dieser leichte Ringschluss unter Wasserabspaltung wurde auch bei einer anderen Reaktion zu erzielen versucht. 2 g Amino-Aldehyd wurden mit 4 g 30 procentiger Natriumbisulfit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei leichte Erwärmung eintrat.

Nach mehreren Tagen wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure versetzt. In der klaren Lösung trat dadurch eine ölige Fällung ein, die aber bei längerem Stehen in der Kälte fest wurde und gut krystallisierte. Die Verbindung ist in Äther, Benzol, Amylalkohol unlöslich, löst sich wenig in Chloroform und Wasser, leichter dagegen in Alkohol.

Da die Verbindung hartnäckig Asche zurückhielt, so musste mehrfach umkrystallisiert werden. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 185—186° C.

Analyse:

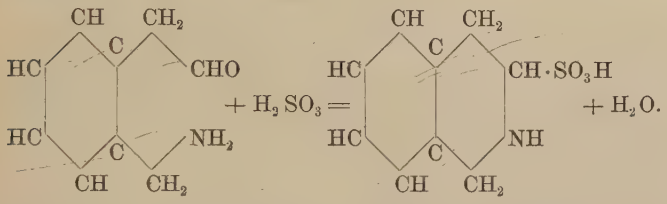
1) 0,1709 g Substanz ergaben 0,3177 g Kohlendioxyd und 0,0906 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NSO_3$
Procente	C 50,71	50,70
	H 5,23	5,16.

2) 0,1313 g Substanz ergaben 0,1409 g Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NSO_3$
Procente S 15,00	15,02.

Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung, wobei die Tetrahydroisochinolinsulfosäure entsteht:



Die so erhaltene Säure liess sich durch ihre charakteristische Nitrosoverbindung als eine Substanz mit sekundärem Stickstoff nachweisen. Die Säure ist ferner nicht imstande, die geringste Menge einer durch Jod gefärbten Stärkelösung zu entfärben, ist also kein Derivat der schwefligen Säure.

Diese Reaktion, welche auch bei allen analogen Aldehyden erhalten wurde, die Wolffenstein früher untersucht hatte, ist also ein allgemein verwendbarer Weg zur Darstellung von Sulfosäuren der hydrierten Pyridin- und Isochinolin-Basen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Amino-Aldehyd.

Zur Darstellung des Hydrazons des o-Aminomethyl-Phenylacetaldehyds wurden 0,35 g Aldehyd mit 0,4 g Phenylhydrazin in absolutem Alkohol gelöst

und in einem Kölbchen mit Steigrohr 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Eine kleine Probe des Reaktionsgemisches wurde dann auf einem Uhrglase mit Wasser versetzt. Hierbei fiel ein hellgelbes Öl aus, das nach etwa 12 stündigem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur fest wurde und in weissen, sternförmigen Krystallen auskrystallisierte.

Nach diesem Vorversuch wurden 1,5 g Aldehyd und 1,5 g Phenylhydrazin angesetzt und ebenso behandelt. Die Ausbeute betrug 0,67 g; da die Verbindung aber keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, wurde versucht, sie aus Alkohol umzukrystallisieren.

Hierbei aber verharzte die Verbindung, und es wollte seitdem auch nicht gelingen, trotz wiederholter Bemühungen und Versuche, die in denselben Verhältnissen und unter denselben Bedingungen angestellt wurden, die Verbindung in einem krystallisierten, analysenfähigen Zustande wieder zu erhalten. Stets verschmierte dieselbe; die Versuche werden aber fortgesetzt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Amino-Aldehyd.

Als primäre Base lässt sich der Amino-Aldehyd mit Benzoylchlorid benzoylieren. Zu diesem Zweck wurde 1 g Aldehyd nach dem Verfahren von Schotten-Baumann bei Gegenwart von wässerigem Alkali allmählich mit 1,25 g Benzoylchlorid versetzt.

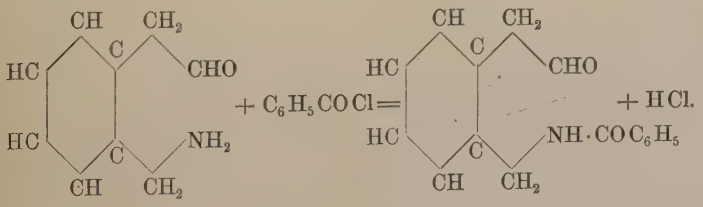
Der ausgefallene Körper, der sich zu einer festen Masse zusammengeballt hatte, wurde nun in Äther, in dem er sich nicht allzu leicht löste, aufgenommen. Diese Lösung wurde zweimal mit natronlaugehaltigem Wasser, sodann mit salzsäurehaltigem und schliesslich mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein hellgelbes Öl, das binnen wenigen Minuten in farblosen Krystallen auskrystallisierte. Die Verbindung reduciert Fehlingsche Lösung und hat den Schmelzpunkt 106—108° C.

Analyse:

0,1796 g Substanz ergaben 0,4967 g Kohlendioxyd und 0,9008 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}NO \cdot CO\,C_6H_5$
Procente	C 75,45	75,1
	H 5,56	5,93.

Ein nicht unbeträchtlicher Teil der Verbindung war verharzt. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Oxydation der Benzoyl-Verbindung.

Die so erhaltene Verbindung $C_9H_{10}NO.CO\,C_6H_5$ wurde nach der Angabe von Bamberger[1]) oxydiert, um zu derselben Säure zu gelangen, die Bamberger bei der Oxydation des Benzoyltetrahydroisochinolins erhalten hatte (s. auch Einl.). 0,85 g wurden in 70 g Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 70—80° C. unter beständigem, durch eine Turbine bewirkten Umrühren allmählich mit einer Lösung von 0,85 g Kaliumpermanganat und 0,116 g krystallisierter Soda versetzt, wobei vor weiterem Zusatz von Kaliumpermanganat die völlige Entfärbung der über dem Braunstein stehenden Flüssigkeit abgewartet wurde. So war die Oxydation bereits in 3 Stunden beendigt.

Aus dem Braunsteinfiltrat wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther ein Öl gewonnen, aber in so geringer Menge, dass eine eingehende Untersuchung hiermit nicht angestellt werden konnte.

Die von dem Öl befreite wässerige Lösung wurde nach der Angabe von Bamberger[2]) auf etwa 40 ccm eingedampft und noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sofort ein weisser Niederschlag entstand. Dieser wurde mit Äther aufgenommen und wiederholt aus heissem Wasser

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1207.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **26,** 1214.

umkrystallisiert. Schmelzpunkt 121° C.; der Körper war frei von Stickstoff.

Analyse:

0,0950 g Substanz ergaben 0,2416 g Kohlendioxyd und 0,0469 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_2$
Procente C	68,52	68,90
H	5,44	4,91.

Es lag also nur Benzoësäure vor; von der von Bamberger gefundenen Säure war keine Spur nachzuweisen. Deshalb wurde der Versuch in etwas anderer Anordnung wiederholt.

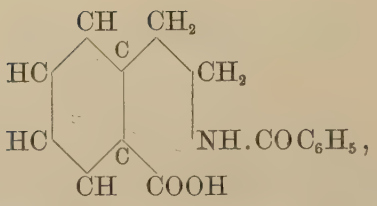
Da nämlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass bei der Oxydation, die in einem offenen Becherglase vorgenommen worden war, sich etwas hätte verflüchtigen können, so wurde, um dies zu verhindern, bei der Wiederholung des Versuches die Oxydation in einem Rundkolben mit Steigrohr ohne Rührer vorgenommen.

Die Ergebnisse waren aber auch hier durchaus dieselben, sodass auch diesmal kein entscheidendes Resultat erzielt wurde.

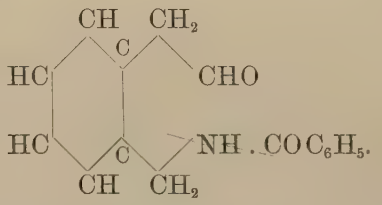
Da Bamberger[1]) für die Säure folgende Formel aufstellt:

---

[1]) Siehe S. 14.



beim vorliegenden Versuch aber die Oxydation des Benzoylaminoaldehyds in anderer Weise verlief, so ist anzunehmen, dass der Benzoylaldehyd folgende Formel hat:



Es ist aber zu betonen, dass diese Auffassung nur eine vorläufige Erklärung für dieses Verhalten der Benzoylverbindung ist.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Tetrahydroisochinolin.

Nun sollte der Aldehyd mit Benzolsulfochlorid acyliert werden.

Es schien jedoch zweckmässig, zuerst die Einwirkung des Benzolsulfochlorids auf Tetrahydroisochinolin zu studieren, da hierüber in der Litteratur noch keine Angaben vorliegen.

1 g Tetrahydroisochinolin wurde mit 1,4 g Benzolsulfochlorid unter Wasserzusatz nach und nach versetzt. Hierbei fiel unter Erwärmen ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der nach etwa

zwölfstündigem Stehen in der Kälte fest wurde. Nach dem Abfiltrieren wurde das überschüssige Benzolsulfochlorid durch mehrfaches Auswaschen mit Äther entfernt. Die Verbindung liess sich aus Benzol sehr gut umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 142—143° C.

Analyse:

1. 0,1994 g Substanz ergaben 0,4843 g Kohlendioxyd und 0,1020 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}NSO_2C_6H_5$
Procente C	66,25	66,00
H	5,69	5,50.

2. 0,1955 g Substanz ergaben 8,9 ccm Stickstoff bei 18,4° C. unter 755,9 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}NSO_2C_6H_5$
Procente N	5,10	5,15.

Die Analyse bestätigte also, dass die erwartete Benzolsulfo-Verbindung entstanden war.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf den Amino-Aldehyd.

0,5 g Aldehyd wurden unter Wasserzusatz allmählich mit 0,6 g Benzolsulfochlorid versetzt. Hierbei trat Erwärmung ein, und nach längerem Schütteln schied sich bei Zufügen von Natronlauge ein hellbraunes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde und sich als unveränderter Aldehyd erwies, während andererseits in der salzsauer gemachten Lösung durch Äther sich nur Benzoësäure extra-

hieren liess. Eine Einwirkung von Benzolsulfochlorid hatte also wider Erwarten nicht stattgefunden.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Amino-Aldehyd.

Da bei der Darstellung des Amino-Aldehyds zur Trennung von Tetrahydroisochinolin Schwefelkohlenstoff verwendet war, so war es wichtig, zu untersuchen, ob Schwefelkohlenstoff auf den Amino-Aldehyd einwirkt.

Zuerst wurden die Versuche in ätherischer Lösung angestellt, indem man den Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur in berechneter Menge auf den Aldehyd einwirken liess, um dabei dieselben Verhältnisse herzustellen, die bei der Trennung vom Tetrahydroisochinolin bestanden hatten. Da diese Versuche negativ verliefen, liess man die beiden Reagentien in unverdünntem Zustande unter Erwärmen auf einander reagieren.

2 g Aldehyd wurden mit etwa 15 g Schwefelkohlenstoff ungefähr fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes verblieb ein dunkelbraunes Öl, das erst bei längerem Stehen in der Kälte unter Wasser allmählich fest wurde. In Äther ist die Verbindung sehr leicht löslich, kam aber wieder als Öl heraus, und eine längere Einwirkung dieses Lösungsmittels lässt den Körper sogar verschmieren.

Da auch dieses Reaktionsprodukt sehr empfindlich ist — einige Portionen verharzten noch auf

dem Filter — so wurde auf ein Umkrystallisieren verzichtet, und der Körper in dem gewonnenen amorphen Zustande analysiert, obgleich die Verbindung keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt (71 bis 79° C.). Die Untersuchung des Körpers gab jedoch keine genügende Erklärung für den Reaktionsverlauf, zeigte aber, dass der Körper nicht einheitlich war; denn aus verschiedenen Darstellungsweisen wurden verschieden zusammengesetzte Produkte gewonnen.

Analyse:

1. 0,2145 g Substanz ergaben 0,4680 g Kohlendioxyd und 0,0998 g Wasser.

	Gefunden
Procente	C 53,40
	H 5,10.

2. 0,1746 g Substanz ergaben bei 17° C. und 769 mm Druck 9,72 ccm Stickstoff.

Procente N 6,56.

3. 0,0843 g Substanz ergaben 0,1818 g Kohlendioxyd und 0,0409 g Wasser.

	Gefunden
Procente	C 58,83
	H 5,20.

Die grossen Schwierigkeiten, die sowohl bei der Darstellung, als auch bei der Verarbeitung dieses Aldehyds sich gezeigt hatten, liessen von

einer weiteren Untersuchung desselben Abstand nehmen.

Es wurden daher nunmehr analoge Versuche mit anderen Amino-Aldehyden unternommen, um die Reaktion von Schwefelkohlenstoff auf diese Aldehyde aufzuklären. Es schien nun zweckmässig, in erster Linie den aus Piperidin leicht zu erhaltenden und gut krystallisierenden Valeraldehyd derselben Reaktion zu unterwerfen.

Darstellung des Amino-Valeraldehyds.

Nach dem Verfahren von Wolffenstein[1]) wurden

100 g Piperidin,
1300 g Wasserstoffsuperoxyd (3%ig),
1500 g Wasser

zusammen angesetzt und in der Kälte stehen gelassen. Schon in einigen Tagen war die Reaktion beendigt und das Wasserstoffsuperoxyd verbraucht. Die entstandene Base wurde mittels Wasserdampf übergetrieben, zum Destillat Salzsäure hinzugefügt und eingedampft.

Sodann wurde das salzsaure Salz in Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und mit Äther extrahiert. Der so gewonnene Aldehyd wurde zur völligen Reindarstellung im Vakuum destilliert und krystallisierte dann in prachtvollen Krystallen.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1459.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Amino-Valeraldehyd.

Zu einem Vorversuch wurden 0,3 g Aldehyd mit der berechneten Menge (0,1 g) Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Dass hierbei eine Einwirkung stattfand, konnte man aus dem Geruch nach Schwefelwasserstoff erkennen. Erhitzt man das Wasserbad über 40—50° C. hinaus, so ist eine Verharzung des Aldehyds zu befürchten.

Nach vierstündigem Erwärmen unterbrach man den Versuch und liess das Lösungsmittel verdampfen, wobei sich die gebildete Verbindung in gut krystallisiertem Zustande abschied. Bei weiteren Versuchen wurde der Amino-Valeraldehyd ohne Zusatz eines Lösungsmittels direkt mit Schwefelkohlenstoff in bedeutendem Überschuss versetzt.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Amino-Valeraldehyd verläuft auch in der Kälte bei tagelangem Zusammenstehen beider Reagentien, wobei auch eine etwas bessere Ausbeute erzielt wurde.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Äther wiederholt umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 169—171° C.

Analyse:

0,1997 g Substanz ergaben 0,3950 g Kohlendioxyd und 0,1625 g Wasser

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{22}N_2S_2$
Procente	C 53,90	53,70
	H 9,04	9,00.

0,1174 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 12,3° C. und 761,4 mm Druck 11,2 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{22}N_2S_2$
Procente	N 11,10	11,40.

0,1480 g Substanz ergaben 0,2879 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{22}N_2S_2$
Procente	S 26,70	26,00.

Die Reaktion verlief also nach folgender Formelgleichung:

$$2\,.\,C_5H_{11}NO + CS_2 = C_{11}H_{22}N_2S_2 + 2\,O.$$

Es ist hierbei zu beachten, dass beim Ringschluss des Amino-Aldehyds sich keine tetrahydrierte Pyridinverbindung bildet, wie zu erwarten war, sondern eine sechsfach hydrierte (Piperidinring). Dass in der That ein Piperidinring und nicht ein Piperideïnring sich gebildet hatte, ergab folgender Versuch.

Man erhitzt die Verbindung mit einem kleinen Überschuss von concentrierter Salzsäure, wobei sofort Zersetzung eintrat; nachdem von einem unlöslichen Rückstande, der sich als Schwefel erwies, abfiltriert war, wurde das Filtrat auf dem

Wasserbad eingeengt. Es schied sich dabei salzsaures Piperidin in gut krystallisierten, weissen Nadeln ab, die, mit Aceton gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 237° C. zeigten.

Analyse:

0,2051 g Substanz ergaben 0,3763 g Kohlendioxyd und 0,1827 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}N.HCl$
Procente	C 50,05	49,40
	H 9,90	9,90.

So hat sich denn in der That diejenige Verbindung gebildet, die Cahours[1]) direkt bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Piperidin erhielt, das piperidyldithiocarbaminsaure Piperidin.

Dieser eigentümliche Reaktionsverlauf gab Veranlassung, den Amino-Aldehyd auf seine Reinheit zu prüfen und eine Molekulargewichtsbestimmung vorzunehmen.

Molekulargewichtsbestimmung des Amino-Valeraldehyds.

0,2670 g Substanz ergaben, in 15,27 g Wasser gelöst, eine Temperaturerniedrigung von 0,3765° C.

Gefunden	Berechnet
90,90	101.

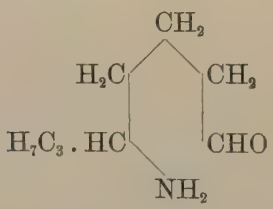
[1]) Ann. Chim. et Phys. (3) **38,** 88.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf den Amino-Valeraldehyd.

Versucht man diese Reaktion direkt, so steigert sie sich bis zu Explosionen und die Masse verkohlt. Infolgedessen wurde ein erneuter Versuch unter Zusatz von Wasser angestellt.

1,6 g Aldehyd wurden in Wasser gelöst und allmählich in berechneter Menge 2,6 g Benzolsulfochlorid hinzugefügt. Die Untersuchung zeigte aber, dass Benzolsulfochlorid nur ringschliessend gewirkt hatte. Also auch hier war eine Acylierung des Amino-Valeraldehyds mittels Benzolsulfochlorid nicht zu erzielen.

Da der Amino-Valeraldehyd mit Benzolsulfochlorid nicht in gewünschter Weise in Reaktion getreten war, so wurde der Versuch weiterhin auf den Aminopropylvaleraldehyd



ausgedehnt, der bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Coniin entsteht, und welcher schon von Wolffenstein[1]) beschrieben ist.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1459.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf den Aminopropyl-valeraldehyd.

0,65 g Aldehyd wurden mit Wasser versetzt und allmählich 0,8 g Benzolsulfochlorid hinzugefügt, wobei leichte Erwärmung und ein Geruch nach Buttersäure auftrat.

Ein direktes Einwirkungsprodukt liess sich aber auch hier nicht fassen.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf den Aminopropyl-valeraldehyd.

2 g Aldehyd wurden mit einer reichlichen Menge Schwefelkohlenstoff vier Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes verblieb eine harzartige Substanz, die nicht zum Krystallisieren und in analysenfähigen Zustand zu bringen war. Diese wurde daher analog wie beim Valeraldehyd mit Salzsäure zerlegt und gab dabei als Spaltungsprodukt salzsaures Coniin vom Schmelzpunkt 218—219° C.

Analyse:

0,2048 g Substanz ergaben 0,4427 g Kohlendioxyd und 0,2039 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}N.HCl$
Procente	C 58,9	58,77
	H 11,06	11,01.

Danach lässt sich annehmen, dass die verharzte Substanz nichts anderes war als das Umwandlungs-

produkt einer Verbindung, die man bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Coniin selber erhalten würde. Und da über letztere Reaktion in der Litteratur noch keine Angaben vorlagen, wurde die

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Coniin

untersucht.

1 g Coniin wurde mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff (3 g) angesetzt. Hierbei trat Erwärmung ein und gleichzeitig eine Trübung, die beim Zufügen von Äther wieder verschwand. Nun wurde das Reaktionsgemisch noch mit Schwefelkohlenstoff im Überschuss versetzt und 4—5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes verblieb ein bernsteingelbes, ausserordentlich zähes Öl, das nach einigen Tagen fest wurde. Eine besondere Eigenschaft, im Gegensatz zu der Piperidin-Schwefelkohlenstoff-Verbindung $C_{11}H_{22}N_2S_2$, zeigte das Reaktionsprodukt durch seine Löslichkeit in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 58 bis 61° C.

Analyse:

0,1798 g Substanz liefern 0,4046 g Kohlendioxyd und 0,1681 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{34}N_2S_2$
Procente	C 61,40	61,81
	H 10,38	10,33.

Die vorstehende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorsteher des genannten Laboratoriums,

Herrn Prof. Dr. Carl Liebermann,

für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortgange dieser Arbeit entgegengebracht hat, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zu grossem Danke fühle ich mich Herrn Dr. Richard Wolffenstein verpflichtet, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorstehender Dissertation, Emil Maass, Sohn des verstorbenen Baumeisters August Maass, wurde am 21. Mai 1869 zu Berlin geboren. Er erhielt seine Schulbildung auf dem Königlichen Luisen-Gymnasium zu Berlin und dem Gymnasium zu Neubrandenburg. Im Jahre 1892 genügte er seiner Militairpflicht; von Oktober 1893 ab studierte derselbe auf der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin Chemie und gehörte von Ostern 1896 bis Ostern 1897 der dortigen Universität an. Am 18. Mai 1897 bestand er an der Universität Freiburg in der Schweiz die zur Erlangung der Doktorwürde vorgeschriebene mündliche Prüfung.

Er besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Bistrzycki, Consentius (†), Hirschwald, Hörmann, von Knorre, Koch, Liebermann, Paalzow, Reissert, Riedler, Rüdorff, Witt, Wolffenstein.

Seine praktischen Studien betrieb er in den chemischen Instituten der Herren Professoren Rüdorff und Liebermann, sowie in dem physikalischen Institute des Herrn Professor Paalzow.

Er spricht denselben hiermit seinen ehrerbietigsten Dank aus.